

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



10 / 509223

OCT 01 2004

REC'D 23 APR 2003

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 16 418.5
Anmeldetag: 12. April 2002
Anmelder/Inhaber: Daramic, Inc., North Charleston, S.C./US
Bezeichnung: Batterieseparator mit verbesserter Oxidationsstabilität
IPC: H 01 M 2/14

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Daramic, Inc.
4838 Jenkins Avenue
North Charleston, SC 29406
U.S.A.

12. April 2002
P 59565/HPM

Batterieseparator mit verbesserter Oxidationsstabilität

Die Erfindung betrifft Separatoren für Blei/Schwefelsäure-Akkumulatoren, im folgenden der Kürze halber Bleiakkulatoren genannt, die eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit aufweisen.

Bei den heute in Bleiakkulatoren eingesetzten Separatoren handelt es sich meist um gefüllte, mikroporöse Polyolefinseparatoren. Diese sollen einerseits einen direkten Kontakt und damit Kurzschlüsse zwischen den Elektrodenplatten verhindern, andererseits einen ionischen Stromfluß ermöglichen und diesem einen möglichst geringen Widerstand entgegensetzen. Zusammensetzung und Herstellung solcher Separatoren sind an sich bekannt (vgl. z.B. DE-PS 1 267 423, DE-PS 1 298 712, DE-AS 1 496 123, DE-OS 35 45 615, DE-PS 35 40 718 und DE-PS 36 17 318).

Gemäß US 3,351,495 wird hierzu eine homogene Mischung aus Polyolefin, Füllstoff, Weichmacher und Additiven gebildet und diese zu einer bahnförmigen Schicht geformt. Anschließend werden der Weichmacher und Füllstoffe zumindest teilweise durch Extraktion

entfernt. Als Weichmacher werden Polyethylenglykol, Glycerin und insbesondere Mineralöl verwendet. Zur Verhinderung eines oxidativen Abbaus des Polyolefins bei der Extrusion können die Separatoren darüber hinaus Antioxidationsmittel, wie 4,4-Thio-bis-
5 (6-tert-butyl-m-kresol) und 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol enthalten.

10 Während des Gebrauchs müssen die Separatoren nicht nur der aggressiven Batteriesäure widerstehen sondern sind darüber hinaus besonders im Bereich der positiven Platte oxidativen Angriffen ausgesetzt, beispielsweise durch hoch oxidatives Bleidioxid und die Bildung von extrem reaktiven naszierenden Sauerstoff und Peroxiden. Hinzu kommt, daß Bleiakкумуляtoren immer höheren Umgebungstemperaturen und Zyklenbelastungen ausgesetzt werden,
15 wodurch der oxidative Angriff noch verstärkt wird.

Das zur Produktion der Separatoren häufig eingesetzte Polyethylen verleiht den Separatoren in Verbindung mit geringen Mengen Antioxidans und einer größeren Menge Öl zwar eine gewisse Oxidationsstabilität gegenüber dem aggressiven Medium der Batterie,
20 dennoch kann das Separatormaterial unter erschwerten Einsatzbedingungen langsam oxidativ angegriffen und letztlich zerstört werden, was eine Verschlechterung der mechanischen Stabilität des Separators und die Bildung von Rissen und Löchern zur Folge hat und im ungünstigsten Fall durch Kurzschlüsse die Batterie-
25 lebensdauer verkürzt.

Zur Verbesserung der Oxidationsstabilität von Batterieseparatoren sind zahlreiche Maßnahmen bekannt. Beispielsweise kann durch eine Erhöhung der Separatordicke, des Molekulargewichts des zur
30 Herstellung des Separators verwendeten Polymeres oder eine signifikante Erhöhung des Polymergehalts des Separator der oxidative Abbau des Separators verzögert werden.

35 Eine Vergrößerung der Separatordicke führt jedoch zu deutlich höheren Herstellungskosten und höheren elektrischen Widerständen. Das zur Herstellung von Separatoren üblicherweise verwendete

te ultrahochmolekulare Polyethylen (UHMWPE) weist zudem in der Regel schon ein Molekulargewicht von $5 - 7 \times 10^6$ g/mol auf und eine weitere Erhöhung des Molekulargewichts würde zu erheblichen Prozeßproblemen führen. Außerdem sind kommerziell zwar UHMWPE Typen mit einem Molekulargewicht bis zu etwa 10×10^6 g/mol erhältlich, jedoch werden die Polymerketten dieser UHMWPE Typen bei der Extrusion durch Scherung im Extruder stark abgebaut, wodurch das Molekulargewicht wieder erheblich reduziert wird. Eine Erhöhung des Polymergehalts verschlechtert signifikant die Benetzbarkeit und die Porosität und damit den elektrischen Widerstand des Separators.

Aus dem Stand der Technik ist es auch bekannt, daß die zur Herstellung der Batterieseparatoren verwendeten Prozeßöle die Oxidationsbeständigkeit der Separatoren verbessern können. Der maximale Ölgehalt der Separatoren ist jedoch beschränkt, da auch durch das Öl die Benetzbarkeit und die Porosität des Separators verschlechtert werden.

Die DE 30 04 659 C2 offenbart Separatoren, die Öle mit einem Aromatengehalt von mindestens 40% enthalten. Diese Öle bewirken aufgrund ihrer Zusammensetzung eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit der Separatoren. Prozeßöle mit hohem Aromatengehalt können jedoch die Bildung von dunklen, häufig klebrigen Ablagerungen im Bleiakкумулятор begünstigen, welche die Innen- und Außenseite des Akkumulatorgehäuses verschmutzen und die Ventilsysteme verstopfen können.

Die Vermeidung solcher Ablagerungen ist Gegenstand der DE 39 22 160 A1, die hierzu die Verwendung von Tensiden, vorzugsweise vom Amid- oder Amintyp offenbart.

Die JP 02155161 A offenbart die Verwendung einer Kombination aus paraffinischem Öl, Antioxidans und einem Peroxidzerstörer auf Basis von Phosphorsäure zur Verbesserung der Oxidationsstabilität von Batterieseparatoren bei hohen Temperaturen. Hierdurch wird jedoch kein Schutz vor der oxidierenden Wirkung von nascie-

rendem Sauerstoff oder des Bleidioxids der positiven Elektrodenplatte erzielt.

5 Die JP 07130348 A offenbart Separatoren, die Mineralöl in Kombination mit einem Phenolharz enthalten.

10 Zur Verbesserung der Oxidationsstabilität von Taschenseparatoren wird in der US 5,384,211 und der JP 10031992 A eine Erhöhung des Ölgehalts in der Faltenkante und entlang der Verschweißungskante vorgeschlagen.

15 Die JP 08203493 A offenbart das Beschichten der Kanten von Separatoren mit einem isolierenden Harz, um den oxidativen Angriff zu unterdrücken.

Die JP 2000133239 A beschreibt das Beschichten des oberen Teils des Separators, der im Kontakt mit dem Rahmen und der Elektrodenfahne der positiven Platte steht, mit einem Schmelzklebstoff.

20 Die Herstellung der obigen Separatoren kann mit der heutigen Technik nicht kontinuierlich erfolgen und ist damit aufwendig und teuer. Außerdem wird nur eine partielle Verbesserung der Oxidationsstabilität erzielt.

25 Es ist üblich, Separatoren zumindest einseitig mit Längsrippen zu versehen, um einen direkten Kontakt des Separatorblatts mit der positiven Elektrodenplatte und damit eine vorzeitige oxidative Zerstörung zu verhindern.

30 Die JP 04167356 A und die JP 2000182593 A offenbaren Separatoren, die zusätzliche Rippen im Bereich der Verschweißungskanten der Separatoren aufweisen, um die Bildung von Rissen durch Oxidation in diesem Bereich gezielt zu verhindern.

35 Die JP 09097601 A offenbart auf besondere Art profilierte Separatoren, die das an der positiven Platte entstehende Gas schnell-

ler entweichen lassen und damit dessen oxidierende Wirkung auf den Separator reduzieren sollen.

5 Die JP 04190554 A beschreibt den Zusatz von Glasfasern zu dem Separatormaterial, um eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Separators durch Oxidation zu verzögern. Das Einbringen von Glasfasern in den Separator durch Extrusion ist jedoch schwierig, da Glasfasern einerseits nur schwer in dem Separatormaterial dispergierbar sind und andererseits während
10 der Extrusion leicht brechen und die Extrudersiebe verstopfen. Zudem sind glasfaserhaltige Separatoren wenig flexibel und neigen bei mechanischer Belastung zum Brechen.

15 Trotz erheblicher Bemühungen kann keine der bisherigen Maßnahmen zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von Batterieseparatoren in jeder Hinsicht befriedigen.

20 Aus der US 4,024,323 sind Batterieseparatoren bekannt, bei denen mindestens 40 % des zur Herstellung von Separatoren verwendeten ultrahochmolekularen Polyethylens durch ein Copolymer aus einem Olefin und (Meth)acrylsäure oder ein Gemisch aus einem Polyolefin mit niedrigem Molekulargewicht und einem Polymer von (Meth)acrylsäure ersetzt sind. Hierdurch soll die Extrusionsgeschwindigkeit erhöht und die Einbindung des Füllstoffs in das
25 Polymer verbessert werden. Der Austausch von mindestens 40 % des ultrahochmolekularen Polyethylen durch niedermolekulare Polymere ist jedoch nachteilig, da er zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Separators führt.

30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Batterieseparatoren mit hoher Oxidationsstabilität zur Verfügung zu stellen, die einfach und kostengünstig herzustellen und die vollflächig gegen Oxidation geschützt sind.

35 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch Batterieseparatoren gelöst, die eine Verbindung mit der Formel (I)



enthalten, in der

- 5 R ein nicht-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis
4200 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 13 bis 4200 ist, der
durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,
R¹ H, $-(CH_2)_kCOOM^{x+}_{1/x}$ oder $-(CH_2)_k-SO_3M^{x+}_{1/x}$, vorzugsweise H ist,
wobei k 1 oder 2 ist,
10 M ein Alkali- oder Erdalkalimetallion, H⁺ oder NH₄⁺ ist, wobei
nicht alle Variablen M gleichzeitig die Bedeutung H⁺ haben,
n 0 oder 1 ist,
m 0 oder eine ganze Zahl von 10 bis 1400 ist und
x 1 oder 2 ist,

15

wobei das Verhältnis von Sauerstoffatomen zu Kohlenstoffatomen
in der Verbindung gemäß Formel (I) im Bereich von 1:1,5 bis 1:30
liegt und wobei n und m nicht gleichzeitig null sein können.
Vorzugsweise ist jedoch nur eine der Variablen n und m von null
20 verschieden.

Unter nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffresten werden Reste
verstanden, die keine aromatischen Gruppen enthalten oder selbst
eine solche darstellen.

25

R ist vorzugsweise ein geradkettiger oder verzweigter aliphati-
scher Kohlenwasserstoffrest, der durch Sauerstoffatome unter-
brochen sein kann. Ganz besonders bevorzugt sind gesättigte,
unvernetzte Kohlenwasserstoffreste.

30

Es wurde überraschend gefunden, daß durch die Verwendung der
Verbindungen der Formel (I) zur Herstellung von Batteriesepara-
toren diese wirksam gegen oxidative Zerstörung geschützt werden
können.

35

Bevorzugt sind Batterieseparatoren die eine Verbindung gemäß der
Formel (I) enthalten, in der

R ein Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 180, vorzugsweise 12 bis 75 und ganz besonders bevorzugt 14 bis 40 Kohlenstoffatomen, der durch 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 8 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, besonders bevorzugt ein Kohlenwasserstoffrest der Formel $R^2-[(OC_2H_4)_p (OC_3H_6)_q]-$ ist, in der

R^2 ein Alkylrest mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 25, besonders bevorzugt 14 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

p eine ganze Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10, besonders bevorzugt 0 bis 4 ist und

q eine ganze Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10, besonders bevorzugt 0 bis 4 ist,

wobei solche Verbindungen besonders bevorzugt sind, bei denen die Summe von p und q 0 bis 10, insbesondere 0 bis 4 ist,

n 1 ist und

m 0 ist.

Die Formel $R^2-[(OC_2H_4)_p (OC_3H_6)_q]-$ ist so zu verstehen, daß auch solche Verbindungen erfaßt werden, bei denen die Reihenfolge der in eckigen Klammern stehenden Gruppen von der gezeigten abweicht. Beispielsweise sind erfindungsgemäß Verbindungen geeignet, bei denen der in Klammern stehende Rest durch alternierende $(OC_2H_4)-$ und $(OC_3H_6)-$ Gruppen gebildet wird.

Als besonders vorteilhaft haben sich Additive erwiesen bei denen R^2 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 10 bis 20, vorzugsweise 14 bis 18 Kohlenstoffatomen ist. OC_2H_4 steht vorzugsweise für OCH_2CH_2 , OC_3H_6 für $OCH(CH_3)CH_2$ und/oder $OCH_2CH(CH_3)$.

Als bevorzugte Additive sind insbesondere Alkohole ($p=q=0$; $m=0$), wobei primäre Alkohole besonders bevorzugt sind, Fettalkoholethoxylate ($p=1$ bis 4, $q=0$), Fettalkoholpropoxylate ($p=0$; $q=1$ bis 4) und Fettalkoholalkoxylate ($p=1$ bis 2; $q=1$ bis 4) zu nennen, wobei Ethoxylate primärer Alkohole bevorzugt sind. Die Fettalko-

holalkoxylate sind beispielsweise durch Reaktion der entsprechenden Alkohole mit Ethylenoxid oder Propylenoxid zugänglich.

Als besonders vorteilhaft haben sich Additive des Typs $m=0$ erwiesen, die in Wasser und Schwefelsäure nicht oder nur schwer löslich sind.

Weiter bevorzugt sind Batterieseparatoren, die eine Verbindung gemäß der Formel (I) enthalten, in der

R ein Alkanrest mit 20 bis 4200, vorzugsweise 50 bis 750 und ganz besonders bevorzugt 80 bis 225 Kohlenstoffatomen ist,
M ein Alkali- oder Erdalkalimetallion, H^+ oder NH_4^+ , insbesondere ein Alkalimetallion, wie Li^+ , Na^+ und K^+ , oder H^+ ist, wobei nicht alle Variablen M gleichzeitig die Bedeutung H^+ haben,
n 0 ist,
m eine ganze Zahl von 10 bis 1400 ist und
x 1 oder 2 ist.

Hier sind als geeignete Additive insbesondere Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren und Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere zu nennen, deren Säuregruppen zumindest teilweise, d.h. vorzugsweise zu 40 %, besonders bevorzugt zu 80 % neutralisiert sind. Die Prozentangabe bezieht sich auf die Anzahl der Säuregruppen. Ganz besonders bevorzugt sind Poly(meth)acrylsäuren, die vollständig in der Salzform vorliegen. Unter Poly(meth)acrylsäuren werden Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren und Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere verstanden. Bevorzugt sind Poly(meth)acrylsäuren und insbesondere Polyacrylsäuren mit einer mittleren molaren Masse M_v von 1.000 bis 100.000 g/mol, besonders bevorzugt 1.000 bis 15.000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 1.000 bis 4.000 g/mol. Das Molekulargewicht der Poly(meth)acrylsäurepolymere und -copolymere wird durch die Bestimmung der Viskosität einer 1-%igen, mit Natronlauge neutralisierten, wäßrigen Lösung des Polymers ermittelt (Fikentsche Konstante).

Weiter geeignet sind Copolymere der (Meth)acrylsäure, insbesondere Copolymere, die neben (Meth)acrylsäure, Ethylen, Maleinsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat als Comonomer enthalten. Bevorzugt sind Copolymere, die mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% des (Meth)acrylsäuremonomere enthalten, wobei die Prozentangaben auf der Säureform der Monomere bzw. Polymere basieren.

Zur Neutralisation der Polyacrylsäurepolymere und -copolymere eignen sich besonders Alkali- und Erdalkalimetallhydroxyde, wie Kaliumhydroxyd und insbesondere Natriumhydroxyd.

Erfindungsgemäß geeignete Additive sind bekannt und im Handel erhältlich.

Neben den genannten Additiven können die Separatoren alternativ oder zusätzlich Verbindungen enthalten, die die erfindungsgemäßen Additive bilden können. Bevorzugt sind solche Verbindungen, die beim bestimmungsgemäßen Gebrauch der Separatoren geeignete Additive freisetzen, beispielsweise bei der Hydrolyse durch die Batteriesäure. Hierzu zählen z.B. Phthalsäureester der oben genannten Alkohole.

Die Batterieseparatoren können auf verschiedene Weisen mit dem oder den Additiven versehen werden. Die Additive können z.B. auf den fertigen (d.h. nach der Extraktion) Separator aufgebracht oder der zur Herstellung des Separators verwendeten Mischung zugesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Additiv oder eine Lösung des Additivs auf die Oberfläche des Separators aufgetragen. Diese Variante eignet sich insbesondere zum Aufbringen von nicht hitzestabilen Additiven und Additiven, die in dem zur anschließenden Extraktion verwendeten Lösungsmittel löslich sind. Als Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Additive eignen sich besonders niedermolekulare Alkohole, wie Methanol und Ethanol, sowie Mischungen dieser Alkohole mit Wasser. Der Auftrag kann auf die der negativen Elektrode zugewandten Seite, die der positiven Elektrode zugewandten Seite oder

auf beiden Seiten des Separators erfolgen. Bei einseitigem Auftrag ist ein Aufbringen auf die der positiven Elektrodenplatte zugewandten Seite des Separators bevorzugt.

5 Der Auftrag kann auch dadurch erfolgen, daß der Batterieseparator in das Additiv oder eine Lösung des Additivs eingetaucht und das Lösungsmittel gegebenenfalls anschließend entfernt wird, z.B. durch Trocknen. Auf diese Weise läßt sich das Aufbringen des Additivs z.B. mit der bei der Separatorherstellung häufig
10 angewendeten Extraktion kombinieren.

Eine weitere bevorzugte Möglichkeit ist das Einmischen des oder der Additive in die zur Herstellung der Batterieseparatoren verwendete Mischung von thermoplastischem Polymer und gegebenenfalls Füllstoffen und anderen Zusatzstoffen. Die additivhaltige
15 homogene Mischung wird anschließend zu einem bahnförmigen Material geformt. Da dies gewöhnlich durch Extrusion bei erhöhter Temperatur geschieht, eignen sich hierzu besonders schwer flüchtige und hitzestabile Additive, die in dem zur Extraktion verwendeten Lösungsmittel schwer löslich sind, wie Polyacrylsäurepolymere und -copolymere bzw. deren Salze.
20

Die Additive können allein oder als Mischung von zwei oder mehreren Additiven verwendet werden. Auch Mischungen von einem oder mehreren der erfindungsgemäßen Additive mit grenzflächenaktiven
25 Stoffen, Entschäumern und anderen Zusatzstoffen können eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Additive werden vorzugsweise in
30 einer Menge von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,5 bis 4,0 Gew.-% und insbesondere von 2,0 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Separators nach der Extraktion, verwendet.

Die zur Herstellung der Separatoren verwendeten Additive weisen
35 vorzugsweise einen hohen Siedepunkt auf. Als besonders geeignet haben sich Additive mit einem Siedepunkt von 250 °C oder mehr erwiesen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Additive eignen sich zur Kombination mit allen Separatoren, die oxidativen Angriffen zugänglich sind, insbesondere zur Kombination mit Separatoren auf der Basis thermoplastischer Kunststoffe. Ganz besonders bevorzugt sind Separatoren, die neben thermoplastischem Kunststoff weiterhin Füllstoff und Öl enthalten.

Vorzugsweise werden die Additive mit Separatoren auf der Basis von Polyolefinen kombiniert, besonders bevorzugt füllstoffhaltigen Polyolefinen, die durch Heißverformung, wie Extrusion oder Pressen, und anschließende Extraktion herstellbar sind. Die Additive eignen sich jedoch auch zum Schutz von Separatoren, die Polyolefinfäden oder -fasern enthalten, z.B. Separatoren in Form von Vliesen.

Bevorzugte Polyolefine sind Polyethylene, wobei im Rahmen der Erfindung ultrahochmolekulares Polyethylen besonders bevorzugt ist. Ganz besonders bevorzugt ist ultrahochmolekulares Polyolefin mit einem mittleren gewichtsmäßigen Molekulargewicht von mindestens 300.000, vorzugsweise mindestens 1.0×10^6 und besonders bevorzugt mindestens 5.0×10^6 g/mol.

Das Molekulargewicht des Polyethylens wird mit der Margolies Gleichung bestimmt: $M = 5,37 \times 10^4 [\eta]^{1,49}$; mit η = reduzierte spezifische Viskosität in dl/g (Josef Berzen, CZ Chemie-Technik, 3. Jahrgang (1974) Nr. 4, S. 129).

Geeignet sind aber auch Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Hexylen-Copolymer, Ethylen-Buten-Copolymere, Propylen-Buten-Copolymere und Ethylen-Propylen-Buten-Copolymere.

Die erfindungsgemäßen Separatoren enthalten vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% Polymer, insbesondere ultrahochmolekulares Polyethylen, bezogen auf die Summe der Massen von Füllstoff und Polymer.

Ein erfindungsgemäß bevorzugter Füllstoff ist SiO_2 , ganz besonders bevorzugte Füllstoffe sind amorphe Fällungskieselsäuren. Als Füllstoffe eignen sich weiterhin Oxide und Hydroxide des Siliciums, Aluminiums und Titans sowie Glimmer, Talkum, Silikate und Glaskugeln. Füllstoffe diesen Typs werden beispielsweise in der US 3,351,495 und der DE 14 96 123 A offenbart.

Die erfindungsgemäßen Separatoren weisen vorzugsweise einen Füllstoffgehalt von 0 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 85 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% auf, bezogen auf die Summe der Massen an Füllstoff und Polymer, wobei als Füllstoff vorzugsweise ausschließlich Kieselsäure verwendet wird.

Das Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer beträgt vorzugsweise 0 bis 9,0, besonders bevorzugt 1,0 bis 5,7 und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 4,0.

Als weitere Zusatzstoffe kommen insbesondere extrahierbare Öle zum Einsatz, die einerseits als Weichmacher und andererseits als Porenbildner dienen. Besonders geeignet sind die in der DE 12 67 423 A offenbarten Flüssigkeiten, wie z.B. Prozeßöle. Unter Ölen oder Prozeßölen werden vorzugsweise Mineralöle verstanden. Der Ölgehalt im Separator beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Separators nach der Extraktion.

Außer den zuvor genannten Hauptbestandteilen können die Separatoren weitere übliche Bestandteile wie Ruß, Antioxidantien, wie z.B. Alkyliden-Bisphenole, Gleitmittel, andere Füllstoffe wie z.B. Talkum usw. und gegebenenfalls auch andere Polymere in mehr oder weniger untergeordneter Menge enthalten. Ruß wird vorzugsweise in einer Menge von maximal 5 Gew.-%, die übrigen Zusatzstoffe vorzugsweise in einer Menge von maximal 2 Gew.-% verwendet, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des fertigen Separators.

Zur Herstellung der Separatoren werden die genannten Materialien in üblicher Weise sorgfältig vermischt und dann unter Erwärmung zu einem bahnförmigen Material geformt. Aus diesem wird dann z.B. mit einem organischen Lösungsmittel, wie Hexan, das Öl so weit extrahiert, daß die gewünschte Porosität erzielt wird. Schließlich wird das Separatormaterial der gewünschten Anwendungsform entsprechend zugeschnitten, d.h. vorzugsweise auf die endgültige Breite geschnitten, zu Rollen von etwa 1000 Metern Länge aufgewickelt und verpackt. Die Oberflächen des Separators können glatt, gerippt oder in anderer Weise beliebig geformt sein. Die Zusammensetzung und Herstellung von Batterieseparatoren ist aus dem oben genannten Stand der Technik hinlänglich bekannt. Soweit die erfindungsgemäß verwendeten Additive in dem Extraktionsmittel löslich oder mit diesem extrahierbar sind, werden sie vorzugsweise nach dem Extraktionsschritt auf den Separator aufgetragen. Die Additive können aber auch dem Extraktionsmittel zugesetzt und so bei der Extraktion auf den Separator aufgebracht werden.

Angewendet werden die Separatoren meist in Form von Taschen, in welche die positiven oder negativen Elektrodenplatten eingesetzt werden. Die getaschten Elektrodenplatten werden dann mit entgegengesetzt geladenen, nicht getaschten Elektrodenplatten, zu Plattenblöcken zusammengefügt und in einen Blockkasten eingesetzt. Nach dem Füllen mit Schwefelsäure und dem Verschließen mit einem Blockdeckel ist der Bleiakkumulator vollständig.

Gegenstand der Erfindung sind auch Blei-Schwefelsäure-Akkumulatoren mit mindestens zwei entgegengesetzt geladenen Elektrodenplatten, die mindestens einen Batterieseparator mit einem der erfindungsgemäßen Additive enthalten.

Abgesehen von den erfindungsgemäß verwendeten Additiven handelt es sich bei den Akkumulatoren um übliche Blei/Schwefelsäure-Akkumulatoren mit herkömmlichen Elektroden und Schwefelsäure als Elektrolyt. Vorzugsweise handelt es sich um Starterbatterien für Kraftfahrzeuge. Das Gehäuse kann aus allen üblichen Materialien

bestehen, z.B. Polypropylen, Hartgummi, Acrylglas, Polystyrol, Glas usw.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiele

Beispiele 1 - 7:

Verwendung von 1-Dodecanol als Additiv zur Verhinderung der vorzeitigen Oxidation von Batterieseparatoren

In den Beispielen werden, wenn nicht anders angegeben Batterieseparatoren auf der Basis von Polyethylen (UHMWPE) und Fällungskieselsäure verwendet. Die Separatoren wurden gemäß der US 3,351,495 auf einem Extruder hergestellt und nach der Extrusion mit Hexan auf einen Ölgehalt im Grundblatt von ca. 12 Gew.-% extrahiert. Das eingesetzte Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer ist in den jeweiligen Beispielen angegeben.

Zur Beurteilung der Wirksamkeit der Additive wurde ein standardisierter Oxidationstest verwendet (PEROX 80 Test), der weitgehend der von der BCI (Battery Council International) empfohlenen Methode zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Batterieseparatoren entspricht (TM-3.229: Standard test method to determine resistance of battery separator to oxidative degradation using hydrogen peroxide in sulfuric acid as oxidizing medium).

Hierzu wurden Probenkörper aus dem Separatormaterial bei 80 °C für unterschiedliche Zeiträume mit einer Mischung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid behandelt und die Dehnung des Materials vor und nach dem Test verglichen. Die Abnahme der Dehnbarkeit ist ein Maß für den Abbau und die Vernetzung, d.h. die oxidative Zerstörung des Polymers. Als Vergleich dienten Separa-

toren ohne erfindungsgemäße Additive, die unter identischen Bedingungen getestet wurden.

Die Probenkörper waren der DIN 53455 entsprechend hundeknochenförmig. Die Oxidationslösung wurde immer frisch zubereitet und bestand aus 360 ml Schwefelsäure der Dichte 1,28 g/cm³, 35 ml Schwefelsäure der Dichte 1,84 g/cm³ und 105 ml 35 %-iger Wasserstoffperoxidlösung. Die Komponenten wurden in der angegebenen Reihenfolge unter Rühren langsam miteinander gemischt und dann in einem verschlossenem Glasgefäß im Wasserbad auf 80 °C erwärmt. Es wurden jeweils zwei Probenhalter mit je fünf Probenkörpern in Lösung eingebracht und für die gewünschte Testdauer in der Lösung belassen. Anschließend wurden die Proben mit lauwarmen Wasser säurefrei gewaschen und die Dehnung gemessen. Hierzu wurden die Probenkörper mit einer Prüfgeschwindigkeit von 300 mm/min bis zum Zerreißen gestreckt. Es wurde die Dehnung quer zur Maschinenrichtung (cross machine direction, CMD) gemessen (CMD-Dehnung). In den folgenden Tabellen ist jeweils der Durchschnitt von zehn gemessenen Werten angegeben. Da die Anfangsdehnung der Separatoren aus Prozeßgründen schwanken kann, wurden die absoluten Dehnungen auf die Anfangsdehnung normiert:

$$\frac{\text{absolute Dehnung nach } x \text{ h Perox Test in } \%}{\text{absolute Dehnung nach } 0 \text{ h Perox Test in } \%} \times 100 = \text{relative Dehnung nach } x \text{ h Perox Test}$$

In den Beispielen 2 bis 7 wurden Separatorblätter der Größe 160 x 300 mm einseitig mit einer ethanolischen Lösung von 1-Dodecanol beschichtet, so daß sich nach dem Trocknen 0,7 bis 7,1 Gew.-% 1-Dodecanol auf dem Blatt befanden. In den Beispielen beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, alle Gewichtsprozentangaben auf die Masse des Separators nach der Extraktion. Als Vergleichsdiente ein unbehandelter Separator (Beispiel 1). In den Beispielen 1 bis 7 betrug das Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer jeweils 2,6.

Die mit dem Additiv bestrichenen Separatoren wurden dem oben beschriebenen Oxidationstest unterzogen. Die mit 1-Dodecanol beschichteten Separatoren zeigten nach Testende eine wesentliche höhere Restdehnung als der unbehandelte Separator (siehe Tabelle 1). Die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse belegen, daß 1-Dodecanol auch unter extremen Testbedingungen (80 °C, H₂O₂) schon in geringen Konzentrationen eine verbesserten Schutz des Separators gegenüber oxidativer Zerstörung gewährleistet.

Tabelle 1

**Oxidationsbeständigkeit von Separatoren nach Behandlung mit 1-Dodecanol
(Oxidationstest)**

	Beispiel						
	1*)	2	3	4	5	6	7
Additivmenge [Gew.-%]	0	0,7	1,4	2,1	2,8	3,5	7,1
Dauer des Oxidationstests	Absolute Dehnung [%]						
0 h	263	269	282	266	271	267	291
20 h	152	186	234	235	233	252	272
40 h	108	156	204	181	197	249	254
72 h	0	46	82	112	135	234	247
	Relative Dehnung [%]						
72 h	0	17	29	42	50	88	85

*) Vergleichsbeispiel

Beispiel 8:

Untersuchung von Separatoren mit 1-Dodecanol im Batterietest

Analog zu den Beispielen 2 bis 7 wurden Separatoren mit 3,5 Gew.-% 1-Dodecanol beschichtet. Das Gewichtsverhältnis von Füll-

stoff zu Polymer betrug 2,2, der Ölgehalt 12 Gew.-%. Als Vergleich dienten unbehandelte Separatoren. Die Separatoren wurden in einer Blei/Schwefelsäurebatterie getestet. Hierzu wurden Batteriezellen aus antimonhaltigen positiven Platten und negativen Blei-Calcium-Platten (fünf positive und vier negative Platten pro Zelle) mit einer Gesamtkapazität von 36 Ah/Zelle zusammengesetzt. Drei Zellen waren mit den Dodecanol-beschichteten Separatoren ausgerüstet, die übrigen drei Zellen mit den unbehandelten Separatoren. Die Batterie wurde bei 50 °C einem verschärften Haltbarkeitstest gemäß DIN 43539 Teil 2 Entwurf 10/1980 unterworfen. Anschließend wurden die Zellen geöffnet und die Dehnung der Separatoren im Taschenbereich und in der Faltkante bestimmt.

Die Ergebnisse des Batterietests sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Diese zeigen, daß das verwendete Additiv auch unter praxisnahen Bedingungen eine deutliche Verbesserung des Schutzes des Separators vor oxidativen Angriffen bietet.

Tabelle 2

**Oxidationsbeständigkeit von Separatoren nach Behandlung mit 1-Dodecanol
(Batterietest)**

	Separator ohne Additiv*)		Separator mit 3,5 Gew.-% 1-Dodecanol	
	vor Test	nach Test	vor Test	nach Test
Meßstelle	Absolute Dehnung [%]**)			
im Taschenbereich	493 ± 42	357 ± 46	513 ± 39	551 ± 49
in der Faltkante	493 ± 42	316 ± 24	513 ± 39	429 ± 33
	Relative CMD Dehnung**)			
im Taschenbereich	100 %	72 %	100 %	107 %
in der Faltkante	100 %	64 %	100 %	84 %

*) Vergleich

**) gemessen nach 264 Testzyklen

Beispiele 9 - 11:

Verwendung von Fettalkoholen als Additive zur Verhinderung der vorzeitigen Oxidation von Batterieseparatoren

Analog zu den Beispielen 1 bis 7 wurden Separatoren mit alkoholischen Lösungen von 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol und 1-Octadecanol einseitig beschichtet. Nach dem Trocknen befand sich jeweils eine Menge von 3,5 Gew.-% des Additivs auf dem Separator. Die Separatoren wurden dem bei den Beispielen 1 bis 7 beschriebenen Oxidationstest unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Separatoren, welche mit höhermolekularen Fettalkoholen beschichtet sind, zeigen im Vergleich zu dem unbehandelten Separator (Beispiel 1) ebenfalls eine deutlich verbesserte Oxidationsstabilität.

Tabelle 3

Oxidationsbeständigkeit von Separatoren nach Behandlung mit Fettalkoholen
(Oxidationstest)

	Beispiel			
	6	9	10	11
Additiv	1-Dodecanol	1-Tetradecanol	1-Hexadecanol	1-Octadecanol
Additivmenge [Gew.-%]	3,5	3,5	3,5	3,5
Dauer des Oxidationstests	Absolute Dehnung [%]			
0 h	267	271	271	268
20 h	252	265	274	265
40 h	249	238	240	238
72 h	234	212	218	201
	Relative Dehnung [%]			
72 h	88	78	80	75

Beispiele 12 - 14:

Vergleich der antioxidativen Wirkung von Prozeßöl und Dodecanol

Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, daß sich die Oxidationsbeständigkeit von Separatoren durch eine Erhöhung des Gehalts an Prozeßöl verbessern läßt. In einem Vergleichsversuch wurde der Einfluß des Ölgehalts auf die Oxidationsstabilität mit der Wirkung einer gleichen Menge eines erfindungsgemäßen Additivs (1-Dodecanol) verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt. Es ist zu erkennen, daß das erfindungsgemäße Additiv eine sehr viel deutlichere Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit ergibt. Herstellung der Separatoren und Durchführung des Tests erfolgten wie bei den Beispielen 1 bis 7 beschrieben. Das Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer betrug 2,4. Das Öl wurde jeweils bis zu dem in der Tabelle angegebenen Gehalt extrahiert.

Tabelle 4

Oxidationsbeständigkeit von Separatoren nach Behandlung mit 1-Dodecanol
und Erhöhung des Ölgehalts (Oxidationstest)

Beispiel	12*)	13*)	14
Additiv	ohne	ohne	1-Dodecanol (3,5 Gew.-%)
Ölgehalt [Gew.-%]	12.4	15.4	11.2
Dauer des Oxidationstests	Absolute Dehnung [%]		
0 h	407	431	419
20 h	313	370	406
40 h	218	346	388
72 h	99	204	326
96 h	0	77	218
	Relative Dehnung [%]		
96 h	0	18	52

*) Vergleichsbeispiel

Beispiele 15 - 18:

Verwendung von alkoxylierten Alkoholen als Additive zur Verhinderung der vorzeitigen Oxidation von Batterieseparatoren

5

Analog zu den Beispielen 1 bis 7 wurden Separatoren mit alkoxylierten Alkoholen behandelt und anschließend dem Oxidationstest unterworfen. Das Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer betrug 2,6. Es wurden Verbindungen der allgemeinen Formel $R^2-(OC_2H_4)_p-OH$ untersucht, wobei R^2 und p die in der Tabelle 5 angegebene Bedeutung haben. Die in Tabelle 5 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß die Additionsprodukte von Ethylenoxid an langkettige Alkohole die Oxidationsbeständigkeit von Batterieseparatoren deutlich verbessern können.

10

Tabelle 5

Oxidationsbeständigkeit von Separatoren nach Behandlung mit
Fettalkoholethoxylaten (Oxidationstest)

	Beispiel					
	1*)	6	15	16	17	18
Additiv: $R^2-(OC_2H_4)_p-OH$						
R^2	C_{12}	C_{12}	C_{12}	$C_{16/18}$	$C_{16/18}$	$C_{16/18}$
p	-	-	2	2	5	11
Additivmenge [Gew.-%]	0	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Dauer des Oxidationstests	Absolute Dehnung [%]					
0 h	263	267	281	292	279	284
20 h	152	252	246	242	279	257
40 h	108	249	224	260	227	234
72 h	0	234	145	212	159	84
	Relative Dehnung [%]					
72 h	0	88	52	73	57	30

*) Vergleichsbeispiel

Beispiel 19:

Verwendung von Phthalsäureestern als Additive zur Verhinderung
der vorzeitigen Oxidation von Batterieseparatoren

Analog zu den Beispielen 1 bis 7 wurden Separatoren hergestellt
und deren Ölgehalt durch Extraktion mit Hexan auf 12 Gew.-% ein-
gestellt. Das Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer betrug
2,2. Abweichend zu den Beispielen 1 bis 7 wurde dem Hexanbad zur
Behandlung der erfindungsgemäßen Separatoren jedoch 1 bzw. 2
Gew.-% Stearylphthalat zugesetzt. Die Separatoren wurden im
Anschluß an die Extraktion aus dem Bad entfernt und nach dem

Abtropfen bei Zimmertemperatur getrocknet. Nach dem Trocknen enthielten die Separatoren 1 bzw. 2 Gew.-% Stearylphthalat. Gemäß Tabelle 6 wird durch Stearylphthalat ein wirksamer Schutz des Separators gegen vorzeitige Oxidation erzielt. Stearylphthalat wird durch die Batteriesäure zu Phthalsäure und Octadecanol, einem erfindungsgemäß geeigneten Additiv, gespalten.

Tabelle 6

**Oxidationsbeständigkeit von Separatoren nach Behandlung mit Stearylphthalat
(Oxidationstest)**

Additiv	ohne	Stearylphthalat	
		1 Gew.-%	2 Gew.-%
Dauer des Oxidationstests	Absolute Dehnung		
0 h	498	498	512
72 h	78	211	251
	Relative Dehnung		
72 h	16	42	49

Beispiel 20 - 26:

Verwendung von Polyacrylaten als Additive zur Verhinderung der vorzeitigen Oxidation von Batterieseparatoren

Auf der Basis von Polyethylen (UHMWPE) und amorphem Siliciumdioxid wurden analog zu den Beispielen 1 bis 7 Batterieseparatoren mit einem Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer von 2,2 hergestellt. Anders als bei den Beispielen 1 bis 7 wurde dem Separatormaterial vor der Extrusion jedoch Polyacrylsäure bzw. das Natriumsalz der Polyacrylsäure zugesetzt, die nach der Extraktion im Separator vorhandenen Mengen an Polyacrylsäure sind

in Tabelle 7 angegeben. Anschließend wurden die Separatoren dem Oxidationstest unterworfen. Die in Tabelle 7 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß Salze der Polyacrylsäure einen wirksamen Schutz der Separatoren vor vorzeitiger Oxidation ermöglichen. Im Gegensatz dazu war freie Polyacrylsäure praktisch wirkungslos. Die Ergebnisse zeigen auch, daß Polyacrylsäuren bei der Extraktion nicht aus dem Separator ausgewaschen werden.

Tabelle 7

**Oxidationsbeständigkeit von Separatoren mit Polyacrylsäure
(Oxidationstest)**

Beispiel	20*)	21	22	23	24	25	26*)
Additiv	ohne	Polyacrylsäure					
Mittleres Molekulargewicht [g/mol]	--	1.200	4.000	8.000	15.000	30.000	100.000
Form	--	Salz**)	Salz**)	Salz**)	Salz**)	Salz**)	Säure
K-Wert***)	--	15	25	30	40	50	80
Konzentration [Gew.-%]	--	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Dauer des Oxidationstests	Absolute Dehnung [%]						
0 h	508	522	468	530	499	504	447
20 h	420	446	413	410	456	485	418
40 h	303	427	394	413	456	457	211
72 h	21	333	273	240	244	224	16
	Relative Dehnung [%]						
72 h	4	64	58	45	49	44	4

*) Vergleichsbeispiel

**) es wurde das Na-Salz der Polyacrylsäure verwendet (vollständig neutralisierte Form)

***) Fikentsche Konstante, gemessen in einer 1-%igen, mit Natronlauge neutralisierten wäßrigen Lösung, Kenngröße zur Charakterisierung des Polymerisationsgrades und der molaren Masse

Beispiel 27 - 28:

Verwendung von Polyacrylsäurecopolymeren als Additive zur Verhinderung der vorzeitigen Oxidation von Batterieseparatoren

Analog zu den Beispielen 20 bis 26 wurden Separatoren hergestellt und getestet, die anstelle von Polyacrylsäure Polyacrylsäurecopolymere enthielten. In Beispiel 27 wurde das Polymer Sokolan CP 10, in Beispiel 28 Sokolan CP 10 S verwendet (beide Fa. BASF, Ludwigshafen). Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 gezeigt. Auch hier ergibt die Salzform der Polymere einen guten Oxidationsschutz während die Säureform praktisch wirkungslos ist.

Tabelle 8

Oxidationsbeständigkeit von Separatoren mit Polyacrylsäurecopolymeren
(Oxidationstest)

Beispiel	23*)	27	28
Additiv	ohne	Polyacrylsäurecopolymer	
Mittleres Molekulargewicht [g/mol]	--	4.000	4.000
Form	--	Salz**)	Säure
Konzentration [Gew.-%]	--	2,0	2,0
Dauer des Oxidationstests	Absolute Dehnung [%]		
0 h	508	521	556
20 h	420	465	506
40 h	303	433	375
72 h	21	279	43
	Relative Dehnung [%]		
72 h	4	54	8

*) Vergleichsbeispiel

***) es wurde das Na-Salz der Polyacrylsäure verwendet (vollständig neutralisierte Form)

Patentansprüche

1. Batterieseparator auf Basis von thermoplastischem Polymer, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Verbindung gemäß der Formel (I)



enthält, in der

- R ein nicht-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 4200 Kohlenstoffatomen ist, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,
R¹ H, $-(CH_2)_kCOOM^{x+}_{1/x}$ oder $-(CH_2)_k-SO_3M^{x+}_{1/x}$ ist, wobei k 1 oder 2 ist,
M ein Alkali- oder Erdalkalimetallion, H⁺ oder NH₄⁺ ist, wobei nicht alle Variablen M gleichzeitig die Bedeutung H⁺ haben,
n 0 oder 1 ist,
m 0 oder eine ganze Zahl von 10 bis 1400 ist und
x 1 oder 2 ist,

wobei das Verhältnis von Sauerstoffatomen zu Kohlenstoffatomen in der Verbindung gemäß Formel (I) im Bereich von 1:1,5 bis 1:30 liegt und wobei n und m nicht gleichzeitig null sein können.

2. Batterieseparator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Verbindung gemäß der Formel (I) enthält, in der
R ein Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 180 Kohlenstoffatomen ist, der durch 1 bis 60 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,
n 1 ist,
m 0 ist und
x 1 oder 2 ist.

3. Batterieseparator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R ein Kohlenwasserstoffrest der Formel $R^2 - [(OC_2H_4)_p (OC_3H_6)_q] -$ ist, in der
R² ein Alkylrest mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen ist,
p eine ganze Zahl von 0 bis 30 ist und/oder
q eine ganze Zahl von 0 bis 30 ist.
4. Batterieseparator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
p eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist und
q eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist.
5. Batterieseparator nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe von p und q kleiner oder gleich 10 ist.
6. Batterieseparator nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ H ist.
7. Batterieseparator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Verbindung gemäß der Formel (I) enthält, in der
R ein Alkanrest mit 20 bis 4200 Kohlenstoffatomen ist,
M ein Alkali- oder Erdalkalimetallion, H⁺ oder NH₄⁺,
wobei nicht alle Variablen M gleichzeitig die Bedeutung H⁺ haben,
n 0 ist,
m eine ganze Zahl von 10 bis 1400 ist und
x 1 oder 2 ist.
8. Batterieseparator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß R ein Alkanrest mit 50 bis 750 Kohlenstoffatomen ist.
9. Batterieseparator nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (I) eine Poly(meth)acrylsäure ist, deren Säuregruppen zumindest teilweise neutralisiert sind.

10. Batterieseparator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 40 % der Säuregruppen der Poly(meth)acrylsäure neutralisiert sind.
11. Batterieseparator nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß M Li^+ , Na^+ oder K^+ ist.
12. Batterieseparator nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(meth)acrylsäure eine mittlere molare Masse M_v von 1.000 bis 100.000 g/mol aufweist.
13. Batterieseparator nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Komponente enthält, die eine der in den Ansprüchen 1 bis 12 genannten Verbindung bilden kann.
14. Batterieseparator nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß er bezogen auf die Masse des Separators 0,5 bis 5,0 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (I) enthält.
15. Batterieseparator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Polymer ultrahochmolekulares Polyolefin mit einem mittleren gewichtsmäßigen Molekulargewicht von mindestens 300.000 ist.
16. Batterieseparator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß er Füllstoff und/oder Mineralöl enthält.
17. Blei-Schwefelsäure-Akkumulator mit mindestens zwei entgegengesetzt geladenen Elektrodenplatten, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens einen Batterieseparator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 enthält.

18. Verfahren zur Herstellung eines Batterieseparators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man auf einen Batterieseparator eine Verbindung mit der Formel (I) oder einer Lösung einer Verbindung mit der Formel (I) aufbringt und man den Separator anschließend gegebenenfalls trocknet.
19. Verfahren zur Herstellung eines Batterieseparators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man eine homogene Mischung von thermoplastischem Polymer, mindestens einer Verbindung mit der Formel (I) und gegebenenfalls Füllstoff und weiteren Zusatzstoffen herstellt, diese zu einem bahnförmigen Material formt und man gegebenenfalls anschließend einen oder mehrere der weiteren Zusatzstoffe entfernt.
20. Verwendung einer Verbindung mit der Formel (I) zur Herstellung von Batterieseparatoren.
21. Verwendung einer Verbindung mit der Formel (I) zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von thermoplastischen Polymeren oder Batterieseparatoren.

Zusammenfassung

Batterieseparator auf Basis von thermoplastischem Polymer, der eine Verbindung gemäß der Formel (I)



enthält, in der

- R ein nicht-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 4200 Kohlenstoffatomen ist, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,
- R^1 H, $-(CH_2)_kCOOM^{x+}_{1/x}$ oder $-(CH_2)_k-SO_3M^{x+}_{1/x}$ ist, wobei k 1 oder 2 ist,
- M ein Alkali- oder Erdalkalimetallion, H^+ oder NH_4^+ ist, wobei nicht alle Variablen M gleichzeitig die Bedeutung H^+ haben,
- n 0 oder 1 ist,
- m 0 oder eine ganze Zahl von 10 bis 1400 ist und
- x 1 oder 2 ist,

wobei das Verhältnis von Sauerstoffatomen zu Kohlenstoffatomen in der Verbindung gemäß Formel (I) im Bereich von 1:1,5 bis 1:30 liegt und wobei n und m nicht gleichzeitig null sein können.